

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-270880

(43)Date of publication of application : 02.10.2001

(51)Int.Cl.

C07D301/19
C07D303/04

(21)Application number : 2000-083967

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.03.2000

(72)Inventor : ITO TEISHO
SEO TAKEO

(54) METHOD FOR PRODUCING PROPYLENE OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing propylene oxide, which has excellent characteristics that comprise the conversion of propylene into the propylene oxide by the employment of an oxygen carrier comprising isopropylbenzene hydroperoxide obtained from isopropylbenzene, the repeated employment of the isopropylbenzene, the effective use of reaction capacities in the processes, respectively, the efficient execution of the oxidation reaction and the epoxidation reaction, and the efficient production of the propylene oxide.

SOLUTION: This method for producing the propylene oxide comprises the following processes; an oxidation process: a process for oxidizing isopropylbenzene to obtain isopropylbenzene hydroperoxide, an epoxidation process: a process for reacting the isopropylbenzene hydroperoxide obtained in the oxidation process with propylene to obtain propylene oxide and cumyl alcohol, and a hydrogenolysis process: a process for hydrogenolyzing the cumyl alcohol obtained in the epoxidation process to obtain isopropylbenzene and then recycling the isopropylbenzene to the oxidation process, which is characterized in that the concentration of phenolic compounds in the isopropylbenzene-containing solution recycled to the oxidation process is ≤ 5 wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-270880
(P2001-270880A)

(43)公開日 平成13年10月2日(2001.10.2)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 7 D 301/19
303/04

識別記号

F I
C 0 7 D 301/19
303/04

テーマコード(参考)
4 C 0 4 8

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-83967(P2000-83967)

(22)出願日 平成12年3月24日(2000.3.24)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 伊藤 禎昭

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 瀬尾 健男

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB02 CC01 XX02

(54)【発明の名称】 プロピレンオキシドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用することができ、しかも各工程の反応容積を有効に活用することができ、酸化反応及びエポキシ化反応を効率的に行なうことができ、よって効率的にプロピレンオキシドを製造できるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法を提供する。

【解決手段】 下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のフェノール系化合物の濃度が5重量%以下であるプロピレンオキシドの製造方法。

酸化工程：イソプロピルベンゼンを酸化することによりイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させるこ

とによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりイソプロピルベンゼンを得、該イソプロピルベンゼンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のフェノール系化合物の濃度が 5 重量%以下であるプロピレンオキシドの製造方法。

酸化工程：イソプロピルベンゼンを酸化することによりイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりイソプロピルベンゼンを得、該イソプロピルベンゼンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【請求項 2】 請求項 1 記載の各工程内又は各工程を結ぶ少なくとも一ヶ所において、フェノール系化合物を系外へ除去する工程を有する請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレンオキシドの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用することができ、しかも各工程の反応容積を有効に活用することができ、酸化反応及びエポキシ化反応を効率的に行なうことができ、よって効率的にプロピレンオキシドを製造できるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エチルベンゼンのハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンを酸化し、プロピレンオキシド及びスチレンを得るプロセスはハルコン法として知られている。この方法によると、プロピレンオキシドと共にスチレンが必然的に副生されるため、プロピレンオキシドのみを選択的に得るという観点からは不満足である。

【0003】また、イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用するプロセスの概念はチェコスロバキア特許 C S 1 4 0 7 4 3 号公報に記載されているが、該特許公報に記載されている方法は、酸化工程、エポキシ化工程、水素化分解工程以外の必要な工程に関して詳細な記載が無く、実際にイソプロピルベンゼンをリサイクルすると様々な問題

が生じてしまい、工業的に実現するには十分とは言い難いものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用することができ、しかも各工程の反応容積を有効に活用することができ、酸化反応及びエポキシ化反応を効率的に行なうことができ、よって効率的にプロピレンオキシドを製造できるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法を提供する点に存するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法であって、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のフェノール系化合物の濃度が 5 重量%以下であるプロピレンオキシドの製造方法に係るものである。

酸化工程：イソプロピルベンゼンを酸化することによりイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

水素化分解工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりイソプロピルベンゼンを得、該イソプロピルベンゼンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の酸化工程は、イソプロピルベンゼンを酸化することによりイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを得る工程である。イソプロピルベンゼンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常、反応温度は 50～200℃であり、反応圧力は大気圧から 5 MPa の間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOH のようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又は Na₂CO₃、NaHCO₃ のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び (NH₄)₂CO₃、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

【0007】本発明のエポキシ化工程は、酸化工程で得たイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド

(3)

3

及びクミルアルコールを得る工程である。エポキシ化工程は、目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒の存在下に実施することが好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

【0008】本発明において、エポキシ化工程の原料物質として使用されるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドは、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

【0009】エポキシ化反応は、プロピレンとイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキサイド溶液中に存在する物質からなるものであ

ってよい。たとえばイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドがその原料であるイソプロピルベンゼンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

【0010】エポキシ化反応温度は一般に0〜200℃であるが、25〜200℃の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は100〜10000kPaであることが有利である。

【0011】エポキシ化反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。反応原料を含有する液を固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

【0012】本発明の水素化分解工程は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりイソプロピルベンゼンを得、該イソプロピルベンゼンを酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程である。すなわち、水素化分解により、酸化工程で用いたイソプロピルベンゼンと同一のものが再生される。水素化分解反応は、通常、クミルアルコールと水素とを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶

4

媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであつてよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるイソプロピルベンゼンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。水素化分解反応温度は一般に0〜500℃であるが、30〜400℃の温度が好ましい。一般に圧力は100〜10000kPaであることが有利である。水素化分解反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。触媒としては水素化能を有するいずれの触媒を用いることができる。触媒の例としてはコバルト、ニッケル、パラジウム等の8A族金属系触媒、銅、亜鉛等の1B族及び2B族金属系触媒をあげることができるが、副生成物を抑制する観点からいえば銅系触媒を用いることが好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。本発明の方法は、回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応原料を含有する液又はガスを固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

【0013】本発明においては、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のフェノール系化合物の濃度が5重量%以下であることが必要であり、好ましくは2重量%以下である。

【0014】フェノール系化合物としては、酸化工程及びエポキシ化工程においてイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイドが分解して生成するフェノール及び生成したフェノールの逐次反応によって生じるアルキルフェノール等を例示することができる。フェノール系化合物は系内蓄積成分であり、リサイクルを続ければ濃度が経時的に増加し、各工程の反応有効容積が減少されると共に、酸化反応阻害物質となりうる。阻害をうけた酸化反応工程において所望のイソプロピルハイドロパーオキサイドを得るためには、反応時間を長くするか反応温度を高くする必要があるが、いずれの場合もエポキシ化反応を阻害する副生成物を生じてしまう。反応容積の有効利用、酸化反応及びエポキシ化反応阻害抑制を考慮すると、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のフェノール系化合物の濃度を本発明の範囲に抑えなければならない。

【0015】フェノールの濃度を本発明の範囲内に抑える方法としては、蒸留、抽出アルカリ洗浄等によりフェノールの全て又は一部を本発明の工程からなる系外へ除去する方法、反応により別の化合物へ変換する方法、吸着剤等により濃度を減少させる方法等をあげることができる。フェノール系化合物を系外へ除去する工程（以

(4)

5

下、「フェノール除去工程」と記すことがある。)は、酸化工程、エポキシ化工程及び水素化分解工程の少なくとも各工程内又は各工程を結ぶ少なくとも一ヶ所において、通常、蒸留、抽出、アルカリ洗浄等により実施できるが、水素化分解工程の後において、アルカリ洗浄を行うことが好ましい。アルカリ洗浄に用いる試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又は Na_2CO_3 、 NaHCO_3 のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び NH_4CO_3 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。フェノールを含む油層とアルカリを含む水層を混合し、水層を分離することによりフェノールを油層から除去することができる。油層と水層の混合比は油層/水層重量比で100~0.01が好ましい。また、水層を分離した後に、油層に残存するアルカリを除去することを目的として、油層を水洗浄することが好ましい。

【0016】更に、本発明においては、エポキシ化工程へ供給されるイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドを含む溶液中の有機酸の濃度が0.5重量%以下であることが好ましく、更に好ましくは0.1重量%以下である。このことにより、エポキシ化工程で用いる触媒の活性を高水準下に維持でき、触媒寿命を長く保つことができる。

【0017】更に、本発明においては、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のエチルベンゼンの濃度が10重量%以下であることが好ましい。このことにより、各工程の反応容積を有効に活用することができ、かつエポキシ化反応を効率的に行なうことができる。

【0018】更に、本発明においては、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中の水素イオン濃度(pH)が5~10であることが好ましい。このことにより、酸化工程の収率を高水準に維持することができる。ここでいうpHとは、次のとおり測定される値である。すなわち、イソプロピルベンゼン溶液と水とを1:1の重量比で混合し、十分振とうした後、油相から分離した水相中のpHを測定することにより得られる値である。

【0019】更に、本発明においては、酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のクメンダイマーの濃度が5重量%以下であることが好ましい。このことにより各工程の反応容積を有効に活用することができ、更に系内における閉塞トラブルを防止することができる。

【0020】

【実施例】実施例1

酸化工程

水素化分解工程よりリサイクルされるイソプロピルベンゼン(酸化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のフェノール系化合物の濃度は5重量%

6

以下である。)を、空気と混合し圧力300kPa、温度150℃の条件下5時間反応させる。生成する酸化液は、以下の組成である。

酸化液組成

| | |
|---------------|--------|
| クメンハイドロパーオキシド | 35重量% |
| クミルアルコール | 2重量% |
| イソプロピルベンゼン | 60重量% |
| フェノール | 0.0重量% |

エポキシ化工程

10 酸化工程で得られる酸化液を、Ti含有珪素酸化物触媒存在下、固定床流通反応器に、洗浄酸化液中イソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド1モル当たりに対して、10倍モルのプロピレンと共に連続的に反応器内に通過させる。入り口温度を調節することにより、クメンハイドロパーオキシド変換率を99%に保ち、定常安定化させる。このときの反応温度は60℃で、選択率は95%である。得られたエポキシ化液から、更にプロピレン及びプロピレンオキシド等の軽沸成分を分離回収する。得られる反応液組成は以下のとおりとなる。

エポキシ化液組成

| | |
|---------------|---------|
| クメンハイドロパーオキシド | 0.4重量% |
| クミルアルコール | 33.6重量% |
| イソプロピルベンゼン | 62.4重量% |
| フェノール | 0.4重量% |

水素化分解工程

エポキシ化工程で得られる反応液を、銅クロム触媒存在下、固定床流通反応器に、反応液中クミルアルコール1モル当たりに対して、2倍モルの水素と共に連続的に反応器内に通過させる。入口温度を調節することにより、クミルアルコールをほぼ100%変換させる。このときの反応温度は180℃である。得られる水素化分解液の組成は以下のとおりとなる。

水素化分解液組成

| | |
|---------------|---------|
| クメンハイドロパーオキシド | 0重量% |
| クミルアルコール | 0重量% |
| イソプロピルベンゼン | 96.2重量% |
| フェノール | 0.5重量% |

フェノール除去工程

40 水素化分解工程で得られる水素化分解液から、NaOH水溶液を用いた中和洗浄によりフェノールを除去する。得られる油層の組成は以下のとおりとなる。

フェノール除去液組成

| | |
|---------------|-------|
| クメンハイドロパーオキシド | 0重量% |
| クミルアルコール | 0重量% |
| イソプロピルベンゼン | 97重量% |
| フェノール | 0重量% |

【0021】比較例1

フェノールの除去を行わないこと以外は実施例1と同様の条件で酸化、エポキシ化、水素化分解を行うと、リサイクルされる油層中のフェノール濃度が上昇し続け、酸

(5)

7

化工程へリサイクルされるイソプロピルベンゼンを含む溶液中のフェノール系化合物の濃度が5重量%を超え、各工程の反応容積を有効に活用することができなくなり、また酸化反応効率及びエポキシ化反応効率が徐々に低下する。

【0022】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、イソプロピルベンゼンから得られるイソプロピルベンゼン

8

ハイドロパーオキシドを酸素キャリアーとして用いてプロピレンをプロピレンオキシドに変換し、かつ該イソプロピルベンゼンを繰り返し使用することができ、しかも各工程の反応容積を有効に活用することができ、酸化反応及びエポキシ化反応を効率的に行なうことができ、よって効率的にプロピレンオキシドを製造できるという優れた特徴を有するプロピレンオキシドの製造方法を提供することができた。